

学位論文審査の結果の要旨

氏 名	Akansha Dager		
学 位 の 種 類	博士（理学）		
学 位 記 番 号	甲 第 1693号	※論文博士は乙	
学位授与の日付	令和 2 年 6 月 30 日		
学位授与の要件	文部科学省令学位規則 第4条第1項 該当 ※論文博士は第4条第2項		
学 位 論 文 題 目	Synthesis and characterization of Mono-disperse Carbon Quantum Dots from Fennel Seeds: Photoluminescence analysis using Machine Learning		
主 指 導 教 員	橘 勝		
論 文 審 査 委 員	(主査) 横山 崇	教授	
	(副査) 篠崎 一英	教授	
	(副査) Ruggero Micheletto	教授	
	(副査) 山田 重樹	准教授	

論文内容の要旨

近年、炭素系ナノ材料の一つである炭素量子ドット（CQD）が次世代の蛍光体として注目を集めている。これは、有害元素を含む従来の蛍光性金属量子ドットに比べて安全かつ安価であることによる。これまでも国内外において、さまざまな手法によって、溶液中で強い蛍光を示すCQDの生成が行われてきた。特に、最近、注目されているのが、炭素源として天然物を用いることによるトップダウン的な手法によるCQDの作製である。しかし、一般に、天然物は採取場所依存性や耐久性などの安定性の問題のため、再現良く良質なCQDを生成することは難しい。また、これらのCQDの不安定性の問題から、CQDの発光メカニズムは未だ十分に理解されていない。さらに、合成の前処理や後処理といった生成プロセスの煩雑さも実用化に向けた大きな課題である。したがって、簡便で安定な生成法の確立は、CQDの基礎研究だけでなく応用研究においても最重要課題と言える。

本論文では、天然物として採取場所依存性がなく耐久性や安定性の高い「植物の種」を炭素源として用いることによって、「加熱分解」あるいは「プラズマ処理」のみによ

る再現性の高い良質なCQDの生成に成功した。この手法は従来の方法に比べると、前処理や後処理といった煩雑プロセスを必要としない極めて簡便な手法である。また、得られたCQDも高強度の青色発光を示し、光耐食性にも優れていることも明らかにした。これらの具体的な実験方法、結果および考察に関しては、2~4章に明記されており、以下に要約する。

まず、炭素源の植物の種としてフェネル種が用いられた。この種をミキサーで粉砕し、その後、500℃で3時間の加熱処理がなされた。加熱処理した試料は、遠心分離や透析法によって精製した後、CQDが得られた。結果として、透過電子顕微鏡によって格子縞が明確に観察されるようなグラフアイト結晶性の高い平均直径 4 nm 程度の均一なCQDが生成された。水溶液中において紫外線照射下で強い青色発光が観察された。また、フォトルミネッセンス (PL) スペクトルからは、420 nm に最大強度を持つ半値幅 60 nm の比較的ブロードな青色発光が観察された。発光特性の詳細を調べるために、PLの励起波長依存性やpH依存性も調べられた。いずれも、PLのピーク（最大強度）位置に関しては強い依存性は観察されなかった。このことは、PL発光の起源が励起波長に依存せずいつも同じであり、CQDの表層に存在していると考えられるC-O、C=Oなどの表面官能基も均一で安定に存在していることを意味している。光耐食性にも極めて優れていることを明らかにした。さらに、生成されたCQDの発光メカニズムの理解に向けて、「Machine Learning」を駆使した新たなアプローチも展開され議論された。このアプローチは、CQDのPLメカニズムの理解だけでなく新たなスペクトル解析法として発展することが期待される。

次に、上述の加熱分解法に加えて、より生成制御が可能な水素プラズマ処理によるCQDの簡易合成にも成功した。このプラズマ法では、加熱分解法に比べて処理時間が大幅に短縮され数分で生成されることがわかった。さらに、フェネル種だけでなく他のフェネグリーク種を用いても良質なCQDが得られることがわかり、炭素源として植物の種の有用性も明らかにした。CQDの粒子サイズや発光特性は、基本的には加熱処理で得られたCQDと同様な特性を示した。唯一の異なる点は、励起波長依存性がデュアルモードとして明確に観察されたことである。これは、原料に含まれている微量の窒素が、加熱分解法では放出されるのに対して、プラズマ処理ではCQDに保持されるためと考えられる。このような窒素の添加や含有量の制御が、発光特性つまり発光メカニズムにも大きな影響を及ぼすことを明らかにした。このようにプラズマ法はCQDの生成制御法としてより有効であることを明らかにした。

以上のように、本論文では、炭素源として天然物である植物の種を用いることによって、加熱分解あるいはプラズマ処理のみによる簡便な手法による良質なCQDの生成に成功した。また、得られたCQDは強い青色発光を示し、光耐食性にも優れていることを明らかにした。今後は、本手法で生成されたCQDを利用した青色LEDデバイスへの応用が期待される。また、予備実験ではあるが、すでにタンパク質とのハイブリッド蛍光結晶の作製にも成功しており、生体相溶性を活かしたバイオイメージングやバイオセンサーへの応用も期待される。

論文審査結果の要旨

申請者であるAkansha Dagerによる「天然物からの炭素量子ドットの簡易合成およびその特性」に関する英語による口頭発表および論文内容についての主査および副査より質疑が行われた。

広い分野にまたがる研究内容であることを鑑み、専門分野および関連分野を合わせた形での質疑が行われた。ミケレット副査より「超音波処理や透析処理などのC-QDsの作製プロセスの詳細を教えてほしい。」という質問があり、「炭素源である試料を熱分解させた後に蒸留水中に超音波で拡散し、透析膜中に溶液を注ぎ入れ、蒸留水中で攪拌している。」といった工程の説明が白板に図示されながら行われた。続いて「透析の効果は何か。温度の影響などはあるのか。温度の制御などは行っているのか。」という質問があり、「温度の影響はあると思うが、今回の実験では温度の制御までは行わず、室温でのみ行った。」との回答があった。「透析キットは何で出来ているのか。」という質問があり、「膜で出来ている。よく生物学の研究において使用されるものではあるが、詳細までは把握していない」との回答があった。

篠崎副査より、「UV-VISのスペクトルについて、ベースラインは引いているのか。水による吸収スペクトルは考慮しているのか。」との質問があり、「ベースラインを引いて、水のスペクトルを考慮している。」との回答があった。続いて、「スペクトルのプロファイルの形が非対称に見られるが。」との質問があり、「何度も測定して同様のスペクトルが得られているので、そのような結果で間違いはない。」との回答があった。続いて、「338nmのピークの起源について、 $n-\pi$ 遷移としているがそれは何か。」との質問があり、「色々な先行論文を読んだうえでこのピークをそのように特徴づけた。詳細までは把握していない」との回答があった。続いて、「-COOに起因するものであると言っているが、実際にCQDsのどこが酸化されているのか。内部が酸化されているのか。」との質問があり、「CQDsの内部ではなく外側がカバーされた状態である。」との回答があった。続いて、「発光スペクトルのpH依存性は測定していないのか。」との質問があり、「測定している。ピークの分布は変わらないという結果が得られている。」との回答があった。続いて、「ピークシフトが起きているのではないか。」との質問があり、「これは無視できる範囲であると考えている。」との回答があった。

ミケレット副査より「炭素源のフェンネルシードと作製されたCQDsのIRスペクトルについて、同じ結合でアサインしているのに波数位置が少し違うのはなぜか。エネルギーが少し違うのではないか。」との質問があり、「今回は作製に注力しており、CQDsのスペクトルでは炭化されているかどうかを判断するのに測定し、先行論文を参考にピークのアサインを行った。波数位置の違いなどについては深く考えていない。」との回答があった。

横山主査より「TEMの回折パターンは測定していないのか。構造解析は行っていないのか。」との質問があり、「回折パターンの測定は行った。構造の解析も試したものの、正確な構造までは難しく得られなかった。」との回答があった。続いて、「TEM像の格子縞の間隔などを見積もっているのか。」との質問があり、具体的な数値を示しながら結果を伝えた。ミケレット副査より「TEMは原子分解能で測定できる手法だが、正確に炭素原子が見られているのか。実際に像の白いドット状のものが炭素原子なのか。」という質問があり、「そう考えている。」との回答があった。横山主査より「それは格子像であり、ドット一つが一つの炭素原子を示しているわけではないはずだが。」とのコメントがなされた。続いて、「CQDsがmonodisperseしているとはどういう意味か。」という質問があり、「数ナノメートルサイズに径の分布が存在しているという意味で使っている。」との回答があった。

山田副査より「アプリケーションとしてタンパク質結晶との融合を行っているが具体的に教えてほしい。」という質問があり、「リゾチーム結晶の結晶化溶液にCQDsを混合させ結晶化を行った。結果として、共焦点顕微鏡で見ると結晶内にCQDsが含まれUVライトで発光を確認することが出来た。」との回答があった。以上のように、専門的には、いくつかの解析や解釈に関して考察の浅い部分が見受けられたが、ほぼすべての質問に対して明確に答えており、広い分野にまたがる専門性と知識を十分に備えていると判断した。また、数多くの高度な実験も行っており、研究遂行能力は非常に高いと判断した。

最後に、英語に関する質疑応答が行われた。山田副査より「参加した学会は国際会議か。発表形式はどのようなものか。」という質問があり、「二つの学会に参加し、一つは国際会議でポスター発表を行い、もう一つは国内会議で口頭発表を行った。」との回答があった。ミケレット副査より「論文はひとりで仕上げたのか。」という質問があり、「指導教員の助けを得ながら仕上げた。また、タンパク質結晶の実験などに関してグループの助教の先生に助けてもらいながら進めた。」との回答があった。以上のように、論文執筆および国際会議も基本的には独力で執筆および発表を行っている。また、博士論文の発表も含めて質疑応答はすべて英語で行っており、論文執筆も含めて英語の能力は十分高いと判断した。

さらに、本博士論文は、Scientific Reports (IF: 4.011)に掲載されており、2019年の化学分野論文のダウンロード数でトップ35位にランクされ、世界的にも高く評価されていると判断した。

以上の理由より、申請者は、専門分野だけでなく、関連する理学の知識、および、研究を独力で遂行し得る十分な能力を備えており、総合的に博士(理学)の学位を授与するのに相応しいと判断した。